

УДК – 541.678.5

ВПЛИВ СТРУКТУРИ ПОЛІУРЕТАНУ НА ЙОГО ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Л. Д. МАСЛЕННИКОВА, О. І. ТКАЧЕНКО

Національний авіаційний університет

Методом діелектричної релаксації проведено дослідження лінійного і трьохвимірного поліуретанів. Встановлено, що лінійний поліуретан проявляє дипольно-сегментальний і дипольно-груповий процеси релаксації. Трьохвимірний поліуретан має дипольно-групову релаксацію і релаксацію вузлів трьохвимірної сітки

Поліуретани представляють собою єдиний клас полімерних сполук, на основі яких можна отримати практично всі типи цінних полімерних матеріалів – каучуки та пластики, звичайні й еластомерні волокна, клеї та покриття, герметики й пінопласти та ін. [1]. Аналіз структури поліуретанів, визначення основних закономірностей їх утворення, дослідження механічних і фізико-хімічних властивостей лінійних і тривимірних поліуретанів дозволяють установити причини, через які поліуретани займають особливе місце серед інших полімерів. Воно визначається двома основними факторами: різноманітністю хімічної будови поліуретанових ланцюгів і специфічною структурою полімерного ланцюга, яка визначає структуру полімерів у блоці. Під час оцінки особливостей фізичної і молекулярної структур поліуретанів перш за все необхідно звернути увагу на гнучкість полімерних ланцюгів і міжмолекулярні взаємодії між ними. Природа гліколевого й ізоціанатного блоків визначає гнучкість окремих ланок ланцюгів і міжмолекулярні взаємодії між ними. Здатність блоків до кристалізації, яка залежить від молекулярної маси й хімічної природи, у кінцевому результаті визначає фазовий стан полімерів.

Важливе місце в макромолекулярному матеріалознавстві займають поліуретани, які є матрицями для створення перспективних матеріалів багатоцільового призначення. Інтерес до поліуретанів, синтезованих на основі диетилєнглїколядїпїната й триїзоціанатного аддукту, зумовлений відсутністю (або мінімізацією) необхідності використання токсичних і дорогих органічних розчинників, а також можливістю отримання сітчастих і розгалужених полімерів з великим часом життєздатності. Важливим як у научному, так і в практичному сенсі є можливість задання визначеної фізико-хімічної структури полімерного матеріалу, яка не зазнає сильних змін у процесі швидкого формування полімеру.

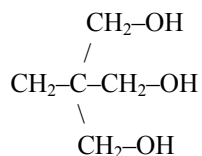
Об'єкти та методи дослідження

Лінійний поліуретан синтезовано на основі:

диетилєнглїколядїпїната $\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-\text{OH}$,

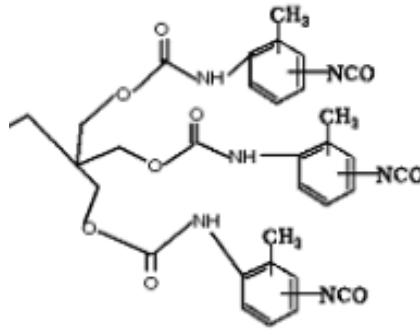
гексаметилєндїїзоціаната $\text{O}=\text{C}=\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ та

триметїлолпропана:



Для синтезу сітчастого поліуретану було взято:

триізоціанатний аддукт



та поліетиленгліколь $[-CH_2-CH_2-O-]_n$.

Дослідження діелектричних втрат і проникності полімерів у широкому інтервалі температур і циклічних частот – один із найбільш зручних методів вивчення молекулярної і надмолекулярної будови полімерів, молекулярних взаємодій і релаксаційних явищ. Діелектричний метод придатний для дослідження як полярних, так і не полярних полімерів. Практично не існує полімерів, які абсолютно не мають полярних груп. При синтезі неполярного полімеру можуть відбуватися заміщення або приєднання, які призводять до виникнення полярних зв'язків. Крім того, практично завжди існує деяка асиметрія розподілення позитивно й негативно заряджених частинок, що призводить до виникнення відмінних від нуля дипольних моментів. [2]

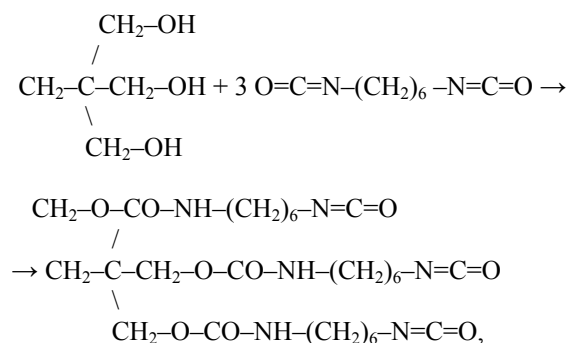
Електрична провідність, діелектричні втрати та діелектрична провідність полімерів залежать від хімічного складу й структури мономерної ланки, будови макроланцюгів, способу їх укладки. Від молекулярної взаємодії в полімерах залежать рухливість вільних іонів, час релаксації і його температурні залежності, ефективні дипольні моменти мономерної ланки. [3]

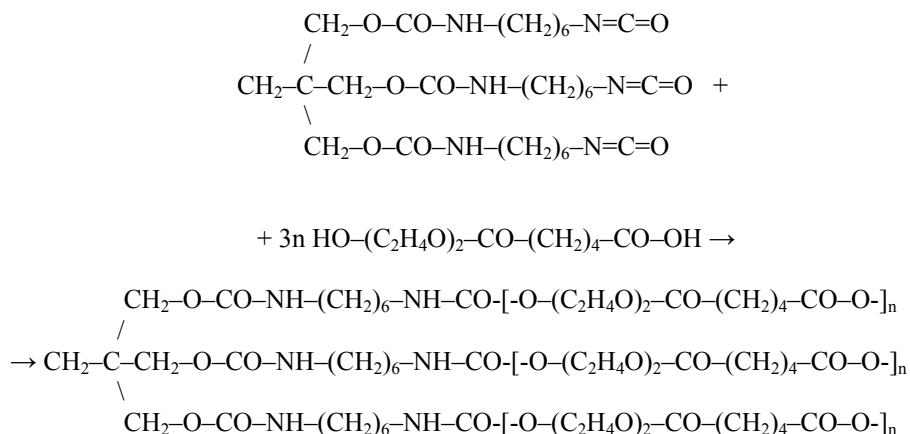
Діелектричні дослідження проводилися з використанням моста змінного струму Р5080 при температурній залежності, яка змінювалася від 110 до 350 °С. Трактуювання одержаних результатів проводилось аналізом максимумів діелектричних втрат.

Вимірювання діелектричних втрат широко використовується для досліджень релаксаційних процесів. Діелектрична проникність середовища може бути визначена як відношення напруги поля у вакуумі до напруги поля при тому ж розподіленні заряду в середовищі або як відношення ємності конденсатора С, між обкладинками якого поміщена речовина, що досліджується, до ємності того ж конденсатора у вакуумі C_0 :

$$\varepsilon = C/C_0.$$

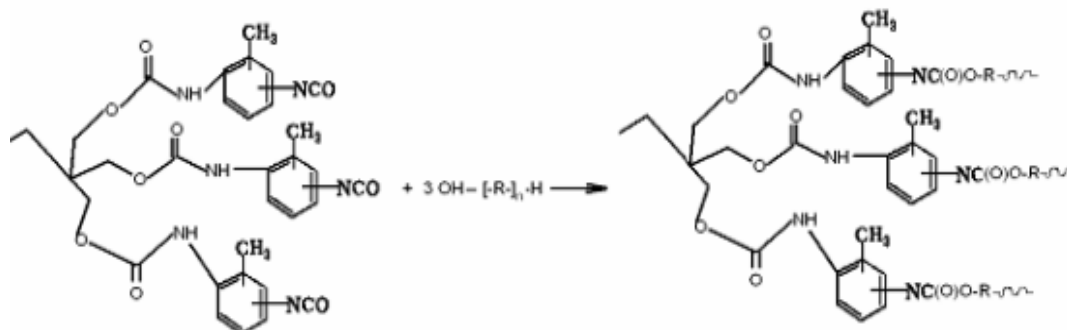
Процес синтезу лінійного поліуретану:





Отвердження плівки із синтезованого поліуретану відлитого на тефлоні проводили при 60 °С протягом 8–10 годин. Синтез сітчастого поліуретану ПУ-3 на основі триізоціанатного аддукту й поліетиленгліколю проводили таким чином: у круглодонну колбу з механічною мішалкою за температури 20 °С завантажували кристалічний поліетиленгліколь. Після повного його розплавлення при 80 °С додавали триізоціанатний аддукт у вигляді 72 %-го розчину в бутилацетаті. Співвідношення функціональних NCO- і OH-груп складало 1,1:1. Суміш ретельно перемішували протягом 3-5 хвилин у атмосфері сухого аргону, вакуумували до повного зникнення пухирців за остаточного тиску $(0,68\text{--}0,95)\cdot 10^{-5}$ Па. Одержану ПУ-композицію заливали в гарячі тефлонові форми необхідної конструкції.

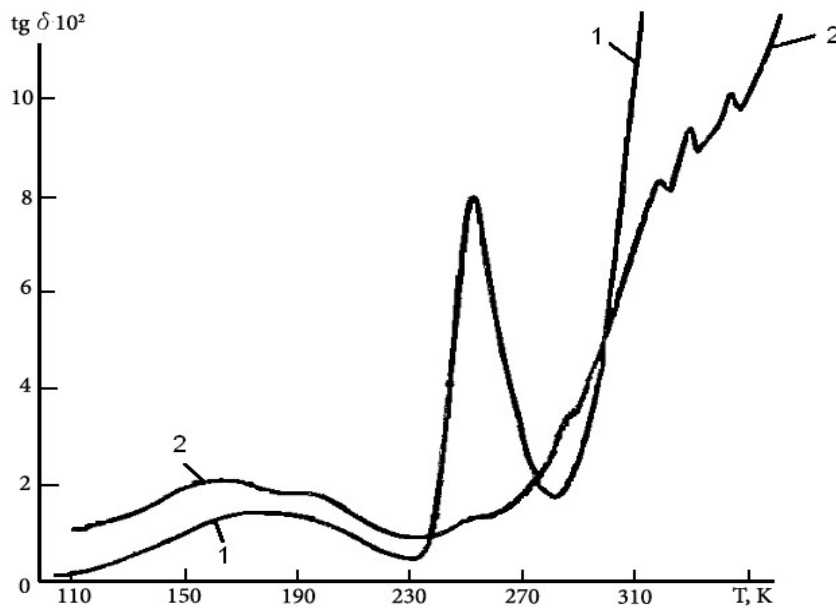
Схему реакції одержання сітчастого поліуретану можна зобразити наступним чином:



де R у складі поліетеру $[-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}]_n$ (поліетиленгліколь).

Одержані поліуретанові сітки відмивали від золь-фракції у дистильованій воді при кімнатній температурі та сушили до постійної маси у вакуумі. Після обробки результатів вимірювання отримали такі криві:

З рисунка видно, що для лінійного поліуретану (крива 1) спостерігається два процеси діелектричної релаксації: дипольно-сегментальний при 263 К і дипольно-груповий при 178 К. Відомо, що область релаксації сегментів і ланцюгів для полієфірів проявляється приблизно при 233 К. [4] Як видно, при переході від полієфірів до відповідного поліуретану спостерігається зміщення області діелектричної релаксації в бік позитивних температур. Специфіка прояву процесу, пов'язаного з рухливістю вузлів тривимірної фізичної сітки поліуретанів, при більш високих температурах зумовлена різноманітністю фізичних вузлів сітки, які мають меншу і більшу рухливість. Це й призводить до їх релаксації при різних температурах, що видно з рисунка (крива 2).

Температурна залежність $\text{tg } \delta$:

1 – для лінійного поліуретану; 2 – для сітчастого поліуретану

Із викладеного вище можна зробити висновок, що релаксація сегментів у поліуретанах проявляється при температурах, які перевищують температуру релаксації вихідних полієфірів, і не перевищує температури високотемпературного релаксаційного процесу аддукту. Це пов'язано зі зменшенням рухливості за рахунок зшивання гнучких олігомерних ланцюгів жорсткими молекулами аддукту – зміни величини кінетичного сегменту, в основному в результаті утворення структурної фізичної сітки. Це призводить до зменшення теплового руху решітки (збільшення в'язкості середовища).

Розглядаючи процес діелектричної релаксації для зшитого поліуретану, можна очікувати, що дипольно-сегментальний процес повинен проявитися в області температур вище 233 К. Але цей процес, у даному випадку чітко виражений на частоті 100 Гц, буде, по-видимому, проявлятися на більш низьких частотах. При вивченні дипольно-групового руху видно, що для лінійного поліуретану перехід спостерігається при 178 К, а для сітчастого – при 165 К. Крім того, для зшитого поліуретану відмічається іще один перехід при 198 К, який можна пояснити рухом кінетичних одиниць, більших, ніж відповідальні за дипольно-групові рухи, і менших, ніж сегменти ланцюгів. Таким чином, якщо для лінійного поліуретану спостерігається тільки два процеси діелектричної релаксації, то у зшитому поліуретані їх кількість збільшується внаслідок наявності в них ширшого спектру кінетичних одиниць.

Висновки

Проведено синтез лінійного поліуретану на основі діетиленглікольадипіната, гексаметилендіізоціаната та метилолпропана, а також сітчастого поліуретану на основі триізоціанатного аддукту й поліетиленгліколю. Встановлено, що у лінійного поліуретану спостерігається два процеси діелектричної релаксації – дипольно-сегментальний і дипольно-груповий. Для трьохвимірному поліуретану специфіка прояву процесу пов'язується з рухливістю вузлів тривимірної фізичної сітки

поліуретанів при більш високих температурах, яка зумовлена різноманітністю фізичних вузлів сітки меншої і більшої рухливості. Це призводить до їх релаксації при різних температурах.

Показано, що фізичні властивості поліуретанів значною мірою залежать від їх структури, що дає змогу створювати матеріали із заданими властивостями.

ЛІТЕРАТУРА

1. Саундерс Д. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов: Монография. – М.: Химия, – 1968. – 470 с.
2. Фабуляк Ф. Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. – Киев: Наук. думка. – 1983. – 144 с.
3. Энциклопедия полимеров. Ред. коллегия: В. А. Каргин и др. Т. 1 – М., Советская энциклопедия. – 1972. – 1224 с.
4. Михайлов Г. П., Артюхов А. И., Борисова Т. И.// Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1967. – 9, №11. – с. 2401–2406.

Надійшла

УДК 675.017.63

ВПЛИВ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЇ ВОДИ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ШКІРНОЇ ТКАНИНИ ШКУРОК КРОЛЯ

Г. В. САВЧЕНКО, О. П. ЦИМБАЛЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

А. А. ГОРБАЧОВ

ВАТ «ГВП – Хімматеріали»

У статті представлено узагальнені результати спектрального аналізу шкірної тканини шкурок кроля після їх обробки електроактивованою водою в технологічних процесах їх виготовлення

Технології, які забезпечують виготовлення хутра, передбачають збереження корисних властивостей як шкірної тканини, так і волосяного покриву, та забезпечують незмінність їх в часі при умовах використання хутра. Найбільш трудомісткими і тривалими процесами в технологічному циклі виробництва хутра є підготовчі та дубильні [1]. Ці процеси виконуються при значній витраті води, що виконує роль розчинника хімічних реагентів, утилізація яких в подальшому потребує значних затрат.

Робота виконана в рамках теми «Теоретична розробка енергозберігаючих тепломасообмінних процесів у легкій, текстильній промисловості та побутовому обслуговуванні, заснованих на використанні електроактивованих водних розчинів», шифр 16.02.16 ДБ, номер державної реєстрації НДР 0109U002469 в проблемній науково-дослідній лабораторії інженерної теплофізики при кафедрі тепломасообмінних процесів КНУТД з залученням кафедри технології шкіри та хутра КНУТД в напрямку використання електроактивованої води в шкіряно-хутровій промисловості України.

Постановка завдання

Найбільш перспективним вирішенням проблеми зменшення витрат води та матеріалоемності виробництва хутра є способи, які активізують хімічні реагенти в воді, наприклад, електричним струмом. Дія останнього широко вивчається в світі. Проте сутність і механізм дії обробленої таким чином води